

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-302288

(43)公開日 平成5年(1993)11月16日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
D 2 1 C 9/16		7199-3B		
C 0 8 F 220/06	M L Q	7242-4 J		
D 2 1 C 9/10		Z 7199-3B		
9/153		7199-3B		
// C 0 8 F 16/28	M K Z	6904-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数8(全 16 頁)

(21)出願番号 特願平4-114853

(22)出願日 平成4年(1992)5月7日

(31)優先権主張番号 特願平4-39805

(32)優先日 平4(1992)2月26日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 塩路 尚武

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992の1

株式会社日本触媒姫路研究所内

(74)代理人 弁理士 原 謙三

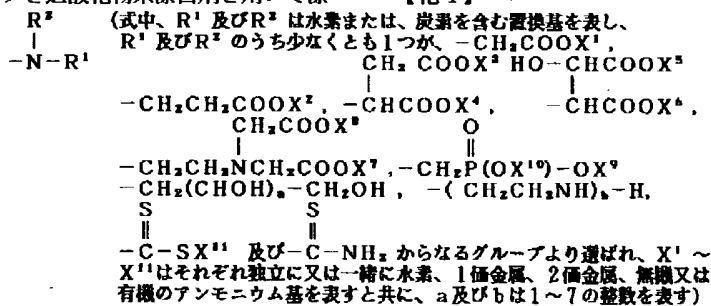
(54)【発明の名称】 木材パルプの漂白前処理方法

(57)【要約】

白するに先立って、以下の式

【構成】 木材パルプを過酸化物質系漂白剤を用いて漂

【化4】



で表される構造を側鎖に有する水溶性重合体を用いる木材パルプの漂白前処理方法。

【効果】 安価で毒性の少ない前処理剤により木材パル

プの漂白前処理が行なわれ、次の漂白工程において木材パルプが高度に漂白される。

1

2

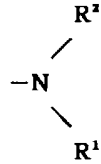
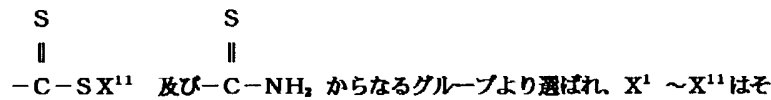
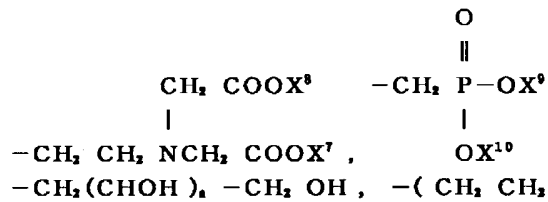
【特許請求の範囲】

\*置換基を表し、R<sup>1</sup> 及び

【請求項1】木材パルプを漂白する際の漂白前処理方法

において、

以下の式

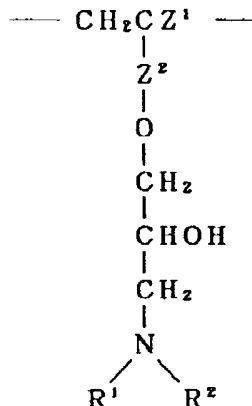
(R<sup>1</sup> 及びR<sup>2</sup> はそれぞれ独立に水素又は、炭素を含む\*10R<sup>2</sup> のうち少なくとも1つが、-CH<sub>2</sub> COOX<sup>1</sup> , -CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> COOX<sup>2</sup> ,CH<sub>2</sub> COOX<sup>3</sup> HO-CHCOOX<sup>4</sup>

れぞれ独立に又は一緒に水素、1価金属、2価金属、無機又は有機のアモニウム基を表すと共に、a及びbは1~7の整数を表す)で表される構造を側鎖に有する水溶性重合体を用いることを特徴とする木材パルプの漂白前処理方法。

【請求項2】上記水溶性重合体が、以下の式

【化1】

30



40

(式中、Z<sup>1</sup> は水素またはCH<sub>3</sub>を表し、Z<sup>2</sup> は-CH<sub>2</sub>-又は-C-を表すと

共に、R<sup>1</sup> 及びR<sup>2</sup> は前記意味を表す)で表される構造単位を含むことを特徴とする請求項1に記載の木材パルプの漂白前処理方法。

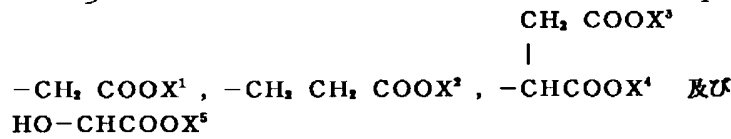
※

※【請求項3】上記水溶性重合体の式におけるR<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> のうち少なくとも1つが、



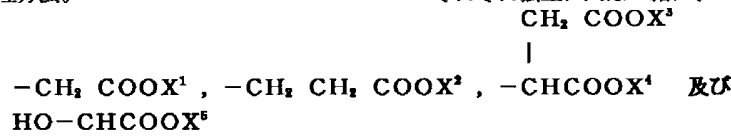
3

4



-CHCOOX<sup>6</sup> (X<sup>1</sup> ~ X<sup>6</sup> は前記意味を表す) からなるグループより選

ばれることを特徴とする請求項1または2に記載の木材パルプの漂白前処理方法。 \* 【請求項4】上記水溶性重合体の式におけるR<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> が



-CHCOOX<sup>6</sup> (X<sup>1</sup> ~ X<sup>6</sup> は前記意味を表す) からなるグループから選

ばれることを特徴とする請求項3に記載の木材パルプの漂白前処理方法。 ※素でZ<sup>2</sup> が-CH<sub>2</sub>-であることを特徴とする請求項4に記載の木材パルプの漂白前処理方法。

【請求項5】上記水溶性重合体の式において、Z<sup>1</sup> が水※

【請求項6】

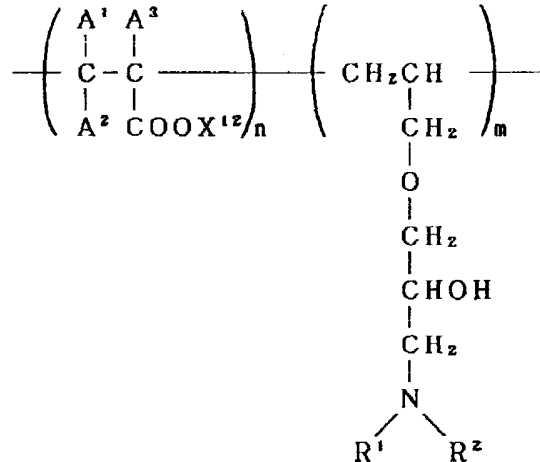


上記水溶性重合体の式において、Z<sup>1</sup> がCH<sub>3</sub> でZ<sup>2</sup> が-C-であることを特

徴とする請求項4に記載の木材パルプの漂白前処理方法。

【請求項7】上記水溶性重合体が、以下の式

【化2】



(式中、A<sup>1</sup> 及びA<sup>2</sup> はそれぞれ独立に水素、メチル基又は-COOX<sup>13</sup>を表し、且つA<sup>1</sup> 及びA<sup>2</sup> は同時に-COOX<sup>13</sup>となることはなく、A<sup>3</sup> は水素、メチル基又は-CH<sub>2</sub> COOX<sup>14</sup>を表し且つA<sup>3</sup> が-CH<sub>2</sub> COOX<sup>14</sup>の場合にはA<sup>1</sup> 及びA<sup>2</sup> はそれぞれ独立に水素又はメチル基を表し、X<sup>12</sup>, X<sup>13</sup>及びX<sup>14</sup>はそれぞれ独立に又は一緒に水素、1価金属、2価金属、無機又は有機のアンモニウム基を表すとともに、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> は請求項5に記載の意味を表し、n/mは20/80~98/2である)で表される共重合体であることを特徴とする請求項5に記載の木材パルプの漂白前処理方法。

【請求項8】上記木材パルプが高収率パルプであること★50

★を特徴とする請求項1~7のいずれか1項に記載の木材パルプの漂白前処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、木材パルプを漂白剤を用いて漂白するに先立って行なわれる前処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に木材パルプ、例えば機械パルプ(MP), グラントパルプ(GP), リファイナードパルプ(RGP), サーモメカニカルパルプ(TMP), 化学的機械パルプ(CGP)などの高収率パルプは、過酸化水素、過酸化ナトリウム、過酢酸、過炭酸ナトリウムなどの過酸化物質系の漂白剤を用いて漂白されている。

【0003】しかし、これらの過酸化物質系漂白剤は、漂白時に木材パルプより溶出してくる或いは用水中に存在するMn, Cu, Fe, Ni, Co等の多価金属の触媒作用によって分解して無駄に消費される。そこで、これら多価金属の悪影響を除去するために漂白に先立ち木材パルプの前処理が行われている。

【0004】この前処理は、一般に水および前処理剤からなる前処理浴に常温~70℃以下の温度で木材パルプを浸漬後、脱水することにより行われている。

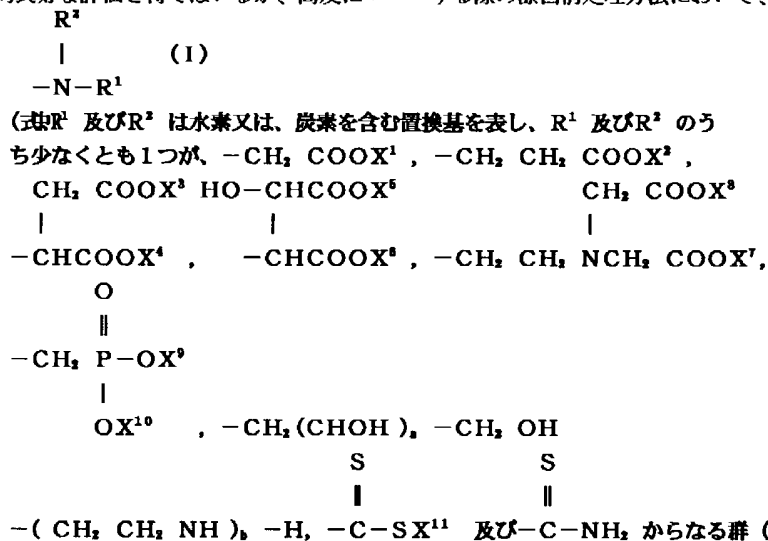
【0005】従来使用されている前処理剤としては、例えばエチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA), ジエチレントリアミンペンタ酢酸(DTPA), ニトリロトリ酢酸(NTA), ジエチレントリアミンペンタメチレンリン酸(DTPMPA)などのアミノカルボン酸塩、トリポリリン酸塩などの縮合リン酸塩などが用いられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが、アミノカルボン酸系の漂白前処理剤は効果が低く、また高価で比較的安全性が強いためにその使用が制限されている。また、縮合リン酸系の漂白前処理剤は、排水として河川等を通じ海に流出した場合に赤潮の原因物質となる。

【0007】そこで、これらアミノカルボン酸塩及び縮合リン酸塩が有する問題点を解消するため、特開平1-266293号、特開平1-266294号及び特開平1-266295号等に、ポリカルボン酸系の漂白前処理剤が提案されている。

【0008】しかしながら、このポリカルボン酸系の漂白前処理剤は比較的良好な評価を得てはいるが、高度に\*



置換基群 (A))より選ばれ、 $X^1 \sim X^{11}$ はそれぞれ独立に又は一緒に水素、1価金属、2価金属、無機又は有機のアンモニウム基を表すと共に、a及びbは1~7の整数を表す)で表される構造単位 (I)を側鎖に有する水溶性重合体を用いることを特徴としている。

【0011】構造単位 (I)を側鎖に有する上記水溶性重合体を得る方法については特に制限はなく広い方法を採用することができる。

【0012】例えば、ポリ(メタ)アリルグリシジルエーテル、ポリグリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基を含む重合体及びポリ無水マレイン酸等の酸無水物系重合体等をイミノジ酢酸(塩)、イミノジプロピオン※40

\*漂白されたパルプを得るにはなお問題の残るものである。

【0009】本発明は、過酸化水素、過酸化ナトリウム、過炭酸塩、過ホウ酸塩、過酢酸、オゾンなどの漂白剤を用いて木材パルプを漂白するに先立ち、比較的低添加量でも著しい前処理効果を発揮する安価で毒性の少ない前処理剤を用いる漂白前処理方法を提供することを目的としている。

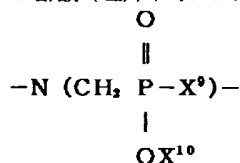
【0010】

10 【課題を解決するための手段】本発明に係る木材パルプの漂白前処理方法は、木材パルプを漂白剤を用いて漂白する際の漂白前処理方法において、以下の式

※酸(塩)、イミノジコハク酸(塩)、カルボキシメチルイミノコハク酸(塩)、ヒドロキシイミノジコハク酸(塩)、N-メチルグリシン(塩)、ジチオカルバミン酸(塩)、チオ尿素等の第1級または第2級アミンを原料として用いて開環付加することにより得られる。

【0013】また、(メタ)アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基を含む単量体及び無水マレイン酸等の酸無水物系単量体等を上記第1級または第2級アミンで開環付加して得られた単量体を(共)重合することにより得ることも勿論可能である。

【0014】



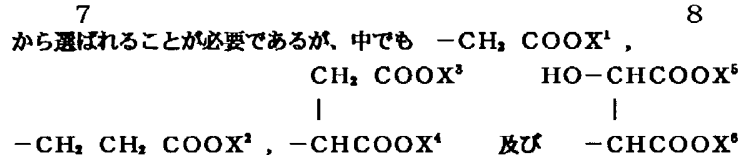
を側鎖に有する水溶性重合体は、例えば-NH-

側鎖に有する重合体とホルマリン及び亜リン酸を原料として導くことができる。或いは-NH-を側鎖に有する単量体と上記原料を用いて得られた単量体から導くことも勿論可能である。

【0015】その他、脱塩酸化反応、エステル化反応等★50

★により重合体及び単量体より構造単位 (I)を側鎖に有する水溶性重合体を製造することができる。

【0016】構造単位 (I)中の $R^1$ 及び $R^2$ の少なくとも1つが上記置換基群 (A)の中



(置換基群(B))の中から選ぶことが、得られた水溶性重合体の各種多価金属イオンに対するキレート力が向上するため好ましい。

【0017】また、置換基群(B)は水溶性重合体中へ容易に導入でき、従って安価な水溶性重合体を得るためにも好ましい。

【0018】そして、 $R^1$  及び  $R^2$  の両方を置換基群(B)の中から選ぶことが、得られた水溶性重合体のキレート力が更に向上するため一層好ましいものである。

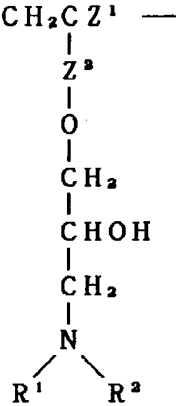
【0019】構造単位(I)を側鎖に有する上記水溶性重合体としては前述の如く種々のものがあるが、中でも以下の式

【0020】

【化3】

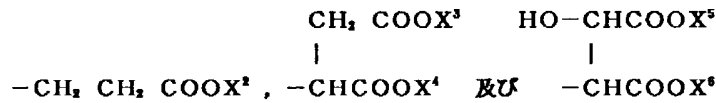
10

【0021】



(II)

(式中、 $Z^1$  は水素又は  $\text{CH}_3$  を表し、 $Z^2$  は  $-\text{CH}_2-$  又は  $-\text{C}-$  を表すと共に、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ独立に又は一緒に  $-\text{CH}_2 \text{ COOX}^1$ ,



からなるグループより選ばれ、 $X^1 \sim X^6$  は前記意味を表す)で表される構造単位(II)を含むことが好ましい。

【0022】中でも  $Z^1$  が水素で  $Z^2$  が  $-\text{CH}_2-$  であ

※水溶性重合体が、安価に製造できかつ過酷(高温等)な条件下でも使用し得るため更に好ましい。

【0023】水溶性重合体中の構造単位(II)の比率は特に制限はないが、 $Z^2$  が  $-\text{CH}_2-$

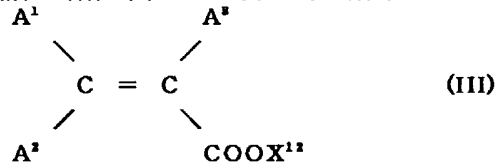
ーの場合2~80モル%が好ましい。また、 $Z^2$  が  $-\text{C}-$  の場合4~100モル

%が好ましい。この比率範囲を外れた水溶性重合体は漂白性が低下する傾向がある。

【0024】構造単位(II)を含む水溶性重合体が共重★

★合体である場合、そのモノマー成分としては特に制限はなく、広い範囲のモノマーを使用することができる。

例えば、一般式



(式中、 $A^1$  及び  $A^2$  はそれぞれ独立に水素、メチル基又は  $-\text{COOX}^{13}$  を表し、且つ  $A^1$  及び  $A^2$  は同時に  $-\text{COOX}^{13}$  となることはなく、 $A^3$  は水素、メチル基又は  $-\text{CH}_2 \text{ COOX}^{14}$  を表し且つ  $A^3$  が  $-\text{CH}_2 \text{ COOX}^{14}$  の場合には  $A^1$  及び  $A^2$  はそれぞれ独立に水素又はメチル基を表し、 $X^{12}$ ,  $X^{13}$  および  $X^{14}$  はそれぞれ独立に又は一緒に水素、1価金属、2価金属、アンモニウム基又は有機アミン基を表す)で表される不飽和カルボン酸系単量体(III)〔このような不飽和カルボン酸系単量体(III)としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロト☆50

☆ン酸あるいはこれらの1価金属、2価金属、アンモニウム、有機アミンによる部分中和物や完全中和物、(無水)マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸あるいはこれらの1価金属、2価金属、アンモニウム、有機アミンによる部分中和物や完全中和物などをあげることができる。1価金属としてはナトリウム、カリウム等があげられ、2価金属としては、カルシウム、マグネシウム等があげられる。また、有機アミンとしてはモノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等

のアルキルアミン類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジメチルエタノールアミン等のアルカノールアミン類、ピリジン等をあげることができる。なかでも安価かつ工業的に入手しやすいナトリウムが最も好ましい。;(メタ)アクリルアミド、ヒープチル(メタ)アクリルアミドなどのアミド系単量体;(メタ)アクリル酸エステル、スチレン、2-メチルスチレン、酢酸ビニルなどの疎水性単量体;ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレート、スルホプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシスルホプロピル(メタ)アクリレート、スルホエチルマレイミドあるいはそれらの1価金属、2価金属、アンモニウム、有機アミンによる部分中和物や完全中和物などの不飽和スルホン酸系単量体;3-メチル-3-ブテン-1-オール(イソブレンオール)、3-メチル-2-ブテン-1-オール(ブレンオール)、2-メチル-3-ブテン-2-オール(イソブレンアルコール)、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノイソブレンオールエーテル、ポリプロピレングリコールモノイソブレンオールエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテル、 $\alpha$ -ヒドロキシアクリル酸、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、ビニルアルコールなどの水酸基含有不飽和単量体;ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどのカチオン性単量体;(メタ)アクリロニトリルなどのニトリル系単量体;エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、 $\alpha$ -アミレン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン( $\alpha$ -イソアミレン)、1-ヘキセン、1-ヘプテンなどの $\alpha$ -オレフィン系単量体などをあげることができる。中でも不飽和カルボン酸系単量体(III)の使用が好ましい。

【0025】水溶性重合体の分子量については、特に制限はないが、重量平均分子量として500~1000000が特に好ましい。重量平均分子量が500未満の場合、キレート力が低下するため前処理工程に続く漂白工程での漂白性が低くなる傾向がある。また重量平均分子量が1000000を越えた場合、多価金属イオンにより水溶性重合体がゲル化しやすくなるため漂白性が低下する傾向がある。

【0026】本発明における水溶性重合体とは、水に対する溶解度が1%以上の重合体であり、酸型、塩型い

れも使用できる。塩型としては、1価金属塩、2価金属塩、無機又は有機のアンモニウム塩を挙げることができる。

【0027】1価金属塩としては例えばナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等を挙げることができる。2価金属塩としては例えばカルシウム塩、マグネシウム塩などを挙げることができる。無機又は有機のアンモニウム塩としては、アンモニウム塩、モノメチルアミン塩、ジメチルアミン塩、トリメチルアミン塩、モノエチルアミン塩、ジエチルアミン塩、トリエチルアミン塩等のアルキルアミン塩類、モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩、モノイソプロパノールアミン塩、ジメチルエタノールアミン塩等のアルカノールアミン塩類、ピリジン塩等をあげることができる。なかでも安価かつ工業的に入手しやすいナトリウム塩が最も好ましい。

【0028】また、重合体を水溶性にするために、2価金属塩は全カルボン酸基に対して10モル%以下であることが好ましい。

【0029】ところで、本発明の水溶性重合体を漂白前処理剤として用いた場合に優れた前処理効果が発現する理由は明確ではないが、次のように推察されている。すなわち、水溶性重合体を漂白前処理剤として用いると、木材パルプ中に存在するMn, Cu, Fe, Ni, Co等の多価金属を前処理浴中に溶出あるいは懸濁させ脱水することにより除去できる結果、前処理工程に続く漂白工程での多価金属の悪影響が少なくなるためであろうと推察される。

【0030】水溶性重合体の使用量については特に制限はないが、絶乾パルプに対して0.04~0.8重量%が實用される。0.04重量%未満の使用量の場合、漂白性が低下する傾向がある。また0.8重量%を越えて用いても増量に見合った効果は得られないものである。

【0031】なお、本発明の水溶性重合体は、従来使用されてきたアミノカルボン酸塩、縮合リン酸塩などの漂白前処理剤と併用することは勿論可能である。

【0032】また、本発明の漂白前処理方法は、高収率パルプに対して有効であるだけでなく、例えば脱墨パルプ(DIP)、クラフトパルプ(KP)、ソーダパルプ(AP)などの各種木材パルプの漂白前処理方法としても有効である。

【0033】また、本発明の漂白前処理方法によれば、前処理工程に続く漂白工程で漂白剤として塩素系漂白剤を用いた場合も有効に作用するものである。

【0034】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、例中の部および%はそれぞれ重量部および重量%を示す。

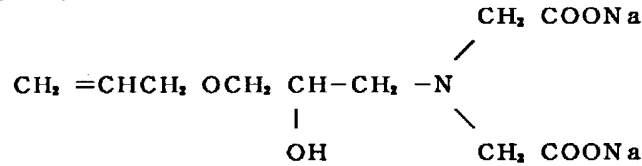
【0035】水溶性重合体1の製造方法

11

攪拌機及びコンデンサーを備えた容量2リットルのガラス製反応器にイオン交換水433.8部、48%水酸化ナトリウム429.6部及びイミノジ酢酸342.9部を仕込んだ。攪拌下65℃を保ちながら、アシルグリシジルエ\*

12

\*ーテル293.7部を滴下ノズルより60分で滴下した。滴下終了後、同温度に30分間保ち反応を完結させた。  
【0036】主として濃度50%の化学式



で表わされるイミノジ構造を有するモノマー(a)を得た。

【0037】攪拌機及びコンデンサーを備えた容量2リットルのガラス製反応器に、上記のモノマー(a)50%水溶液573部及びイオン交換水449.5部を仕込み95℃まで昇温した。攪拌下80%アクリル酸水溶液354.4部及び20%過硫酸ナトリウム水溶液123.1部を各々別々の滴下ノズルより60分間で滴下し、同温度に10分間保持することにより重合を完結した。 ※

10※【0038】主としてモノマー(a)/アクリル酸=2/8(モル比)共重合体からなる水溶性重合体1を得た。水溶性重合体1の全重合率は99モル%であった。また、水系GPCにより重量平均分子量を測定し、その結果を表1に示した。

【0039】水溶性重合体2~25水溶性重合体1と同様の方法により水溶性重合体2~25を得た。

【0040】

【表1】

13

14

水溶性 重合体 番号	構造単位 (I) を側鎖に含有する水溶性重合体			モノ 成分	比率 * (%)	塩の 種類	重量平均 分子量
	構造式	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>				
1	$  \begin{array}{c}  \text{--- CH}_2\text{CH ---} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{N} \\  / \quad \backslash \\  \text{CH}_2\text{COONa} \quad \text{CH}_2\text{COONa}  \end{array}  $	-CH <sub>2</sub> COONa	-CH <sub>2</sub> COONa	アクリ酸	20	ナトリウム	98000
2	$  \begin{array}{c}  \text{--- CH}_2\text{CH ---} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{N} \\  / \quad \backslash \\  \text{CH}_2\text{COONa} \quad \text{CH}_2\text{COONa}  \end{array}  $	-CH <sub>2</sub> COONa	-CH <sub>2</sub> COONa	アクリ酸	3	ナトリウム	930000
3	$  \begin{array}{c}  \text{--- CH}_2\text{CH ---} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{N} \\  / \quad \backslash \\  \text{CH}_2\text{COONa} \quad \text{CH}_2\text{COONa}  \end{array}  $	-CH <sub>2</sub> COONa	-CH <sub>2</sub> COONa	アクリン酸	60	ナトリウム	5600
4	$  \begin{array}{c}  \text{--- CH}_2\text{CH ---} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{N} \\  / \quad \backslash \\  \text{CH}_2\text{COONH}_4 \quad \text{CH}_2\text{COONH}_4  \end{array}  $	-CH <sub>2</sub> COONH <sub>4</sub>	-CH <sub>2</sub> COONH <sub>4</sub>	アクリ酸 アンモニウム	10	アンモニウム	800
5	$  \begin{array}{c}  \text{--- CH}_2\text{CH ---} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{N} \\  / \quad \backslash \\  \text{CH}_2\text{COOK} \quad \text{CH}_2\text{COOK}  \end{array}  $	-CH <sub>2</sub> COOK	-CH <sub>2</sub> COOK	アクリ酸 カリウム	30	カリウム	22000
6	$  \begin{array}{c}  \text{--- CH}_2\text{CH ---} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{N} \\  / \quad \backslash \\  \text{CH}_2\text{COONa} \quad \text{CH}_2\text{COONa}  \end{array}  $	-CH <sub>2</sub> COONa	-CH <sub>2</sub> COONa	—	100	ナトリウム	1600
7	$  \begin{array}{c}  \text{--- CH}_2\text{CH ---} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{N} \\  / \quad \backslash \\  \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa} \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}  \end{array}  $	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COONa	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COONa	アクリ酸	20	ナトリウム	86000

\* 構造単位 (I) を側鎖に含有する単量体の比率

【0041】

\* \* 【表2】



15

16

水溶性 重合体 番号	構造単位 (I) を側鎖に含有する水溶性重合体			FE/1- 成分	比率 * (%)	塩の 種類	重量平均 分子量
	構造式	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>				
8	$  \begin{array}{c}  \text{--- CH}_2\text{CH ---} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COONa} \\ \text{CH}_2\text{COONa} \end{array}  \end{array}  $	-CH <sub>2</sub> COONa	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{COONa} \\    \\  \text{---CHCOONa}  \end{array}  $	アクリ酸	20	ナトリウム	123000
9	$  \begin{array}{c}  \text{--- CH}_2\text{CH ---} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{NaOOCCH}_2\text{---N---CHCOONa} \\    \qquad \qquad \qquad   \\  \text{CH}_2\text{COONa} \quad \text{CH}_2\text{COONa}  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{COONa} \\    \\  \text{---CHCOONa}  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{COONa} \\    \\  \text{---CHCOONa}  \end{array}  $	アクリ酸	20	ナトリウム	94000
10	$  \begin{array}{c}  \text{--- CH}_2\text{CH ---} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{OH} \quad \text{CHCOONa} \quad \text{N---CHCOONa} \\    \qquad \qquad \qquad   \\  \text{CHCOONa} \quad \text{CH}_2\text{COONa}  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \text{OH} \\    \\  \text{CHCOONa} \\    \\  \text{---CHCOONa}  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{COONa} \\    \\  \text{---CHCOONa}  \end{array}  $	アクリ酸	20	ナトリウム	74000
11	$  \begin{array}{c}  \text{--- CH}_2\text{CH ---} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{N} \\    \qquad \qquad \qquad   \\  \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{COONa}  \end{array}  $	-CH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> COONa	アクリ酸	20	ナトリウム	27000
12	$  \begin{array}{c}  \text{--- CH}_2\text{CH ---} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{P(=O)(ONa)CH}_2\text{ONa} \\ \text{CH}_2\text{P(=O)(ONa)CH}_2\text{ONa} \end{array}  \end{array}  $	-CH <sub>3</sub>	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\    \\  \text{---CH}_2\text{P(=O)(ONa)CH}_2\text{ONa}  \end{array}  $	アクリ酸	20	ナトリウム	18000
13	$  \begin{array}{c}  \text{--- CH}_2\text{CH ---} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{N} \begin{array}{l} \text{S} \\   \\ \text{C-SNa} \end{array}  \end{array}  $	H	$  \begin{array}{c}  \text{---C-SNa} \\     \\  \text{S}  \end{array}  $	アクリ酸	20	ナトリウム	34000

\* 構造単位 (I) を側鎖に含有する単量体の比率

【0042】

\* \* 【表3】

17

18

水溶性 重合体 番号	構造単位 (I) を側鎖に含有する水溶性重合体			主成分	比率 * (%)	塩の 種類	重量平均 分子量
	構造式	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>				
14	$  \begin{array}{c}  \text{--- CH}_2\text{CH ---} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \diagdown \\ \text{H} \quad \text{C-NH}_2 \end{array}  \end{array}  $	H	$  \begin{array}{c}  \text{--- C-NH}_2 \\    \\  \text{S}  \end{array}  $	アクリ酸	20	ナトリウム	22000
15	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{--- CH}_2\text{C ---} \\    \\  \text{C=O} \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{COONa} \diagdown \\ \text{CH}_2\text{COONa} \end{array}  \end{array}  $	-CH <sub>2</sub> COONa	-CH <sub>2</sub> COONa	アクリ酸	20	ナトリウム	47000
16	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{--- CH}_2\text{C ---} \\    \\  \text{C=O} \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa} \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa} \end{array}  \end{array}  $	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COONa	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COONa	アクリ酸	20	ナトリウム	39000
17	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{--- CH}_2\text{C ---} \\    \\  \text{C=O} \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{COONa} \diagdown \\ \text{CH}_2\text{COONa} \end{array}  \end{array}  $	CH <sub>2</sub> COONa	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{COONa} \\    \\  \text{--- CHCOONa}  \end{array}  $	アクリ酸	20	ナトリウム	41000
18	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{--- CH}_2\text{C ---} \\    \\  \text{C=O} \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CHCOONa} \diagdown \\ \text{CHCOONa} \end{array}  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{COONa} \\    \\  \text{--- CHCOONa}  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{COONa} \\    \\  \text{--- CHCOONa}  \end{array}  $	アクリ酸	20	ナトリウム	5700
19	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{--- CH}_2\text{C ---} \\    \\  \text{C=O} \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CHCOONa} \diagdown \\ \text{CHCOONa} \end{array}  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \text{OH} \\    \\  \text{CHCOONa} \\    \\  \text{--- CHCOONa}  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{COONa} \\    \\  \text{--- CHCOONa}  \end{array}  $	アクリ酸	20	ナトリウム	67000

\* 構造単位 (I) を側鎖に含有する単量体の比率

【0043】

\* \* 【表4】

19

20

水溶性 重合体 番号	構造単位 (I) を側鎖に含有する水溶性重合体			主成分	比率 * (%)	塩の 種類	重量平均 分子量
	構造式	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>				
20	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{--- CH}_2\text{C ---} \\    \\  \text{C=O} \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{N} \\  / \quad \backslash \\  \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{COONa}  \end{array}  $	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> COONa	7-カルボン酸	20	ナトリウム	33000
21	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{--- CH}_2\text{C ---} \\    \\  \text{C-O} \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{N} \\  / \quad \backslash \\  \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{P(=O)(ONa)}_2  \end{array}  $	-CH <sub>3</sub>	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\    \\  \text{--- CH}_2\text{P(=O)(ONa)}_2  \end{array}  $	7-カルボン酸	20	ナトリウム	42000
22	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{--- CH}_2\text{C ---} \\    \\  \text{C-O} \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{N} \\  / \quad \backslash \\  \text{H} \quad \text{C-SNa}  \end{array}  $	H	$  \begin{array}{c}  \text{--- C-SNa} \\    \\  \text{S}  \end{array}  $	7-カルボン酸	20	ナトリウム	87000
23	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{--- CH}_2\text{C ---} \\    \\  \text{C=O} \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{N} \\  / \quad \backslash \\  \text{H} \quad \text{C-NH}_2  \end{array}  $	H	$  \begin{array}{c}  \text{--- C-NH}_2 \\    \\  \text{S}  \end{array}  $	7-カルボン酸	20	ナトリウム	56000
24	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{--- CH}_2\text{C ---} \\    \\  \text{C=O} \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{N} \\  / \quad \backslash \\  \text{CH}_2\text{COONa} \quad \text{CH}_2\text{COONa}  \end{array}  $	-CH <sub>2</sub> COONa	-CH <sub>2</sub> COONa	-	100	ナトリウム	570000
25	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{CH} \\    \\  \text{C=O} \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{N} \\  / \quad \backslash \\  \text{CH}_2\text{COONa} \quad \text{CH}_2\text{COONa}  \end{array}  $	-CH <sub>2</sub> COONa	-CH <sub>2</sub> COONa	7-カルボン酸	20	ナトリウム	71000


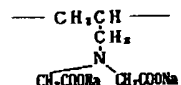
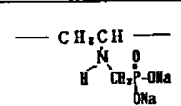
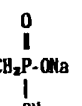
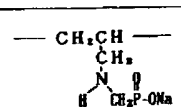
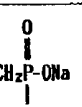
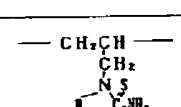
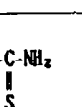
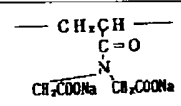
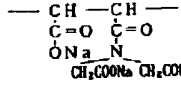
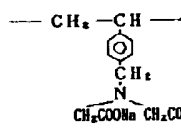
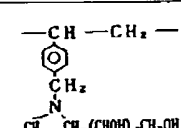
\* 構造単位 (I) を側鎖に含有する単量体の比率

【0044】

\* \* 【表5】

21

22

水溶性 重合体 番号	構造単位 (I) を側鎖に含有する水溶性重合体			モノマー 成分	比率 * (%)	塩の 種類	重量平均 分子量
	構造式	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>				
26		-CH <sub>2</sub> COONa	-CH <sub>2</sub> COONa	—	100	ナトリウム	39000
27		-CH <sub>2</sub> COONa	-CH <sub>2</sub> COONa	—	100	ナトリウム	48000
28		H		—	100	ナトリウム	220000
29		H		—	100	ナトリウム	100000
30		H		—	100	—	74000
31		-CH <sub>2</sub> COONa	-CH <sub>2</sub> COONa	—	100	ナトリウム	88000
32		-CH <sub>2</sub> COONa	-CH <sub>2</sub> COONa	—	100	ナトリウム	2100
33		-CH <sub>2</sub> COONa	-CH <sub>2</sub> COONa	—	100	ナトリウム	3600
34		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> (CHOH) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OH	—	100	—	6900

\* 構造単位 (I) を側鎖に含有する単量体の比率

【0045】

\* \* 【表6】

23

24

水溶性 重合体 番号	構造単位(1)を側鎖に含有する水溶性重合体			ポリア 成分	比率* (%)	塩の 種類	重量平均 分子量
	構造式	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>				
35	$\begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2\text{---} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{H} \quad (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_3\text{H} \end{array}$	H	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_3\text{H}$	-	100	-	11000
36	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{N} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{CH}_2\text{COONa} \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \\ \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{COONa} \quad \text{CH}_2\text{COONa} \end{array}$	$-\text{CH}_2\text{COONa}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\   \\ \text{---CH}_2\text{CH}_2\text{N---} \\   \\ \text{CH}_2\text{COONa} \end{array}$	アクリル酸	20	ナトリウム	53000

\* 構造単位(1)を側鎖に含有する単量体の比率

【0046】〔実験例1〕容量5リットルのビーカーに未晒しグランドパルプを絶乾重量として30部、温度50℃の水3000部および、前処理剤として前記のようにして得られた水溶性重合体1を0.06部(対パルプ0.2%)を加え、50℃で15分間攪拌した。次いでパ

20 ルプをNo.2ろ紙でろ過して前処理浴から分離した後、パルプに水1500部を通液した後に脱水した。

【0047】このように前処理して得たパルプを容量500mlのビーカーにとり、最終的にパルプ濃度が1.4%になるのに必要な水、過酸化水素4%(対パルプ)、3号ケイ酸ナトリウム3%(対パルプ)および水酸化ナトリウムを加えて、pH11.0とした。

【0048】これをポリエチレン袋に移し替え、水分が蒸発しないように入口を折返した後、予め65℃に調整されたウォーターバスにて5時間熱処理して漂白を行っ

30 た。漂白されたパルプを420メッシュろ布でろ過・脱水した。ろ液中の残存過酸化水素濃度測定を行って過酸化水素消費率を調べ、その結果を表7に示した。

【0049】漂白パルプの一部を3%に希釈し、亜硫酸水を用いてpH4.5に調整して得たパルプスラリーを用\*

\*いて、TAPPI標準法により2枚の手抄きシートを作成し、風乾後ハンター白色度計により白色度を測定した。得られた結果を表7に併せて示した。

【0050】〔実験例2~36〕水溶性重合体1の代わりにそれぞれ表1~表6に示した水溶性重合体2~36を用いた他は実験例1と同様にして、過酸化水素消費率及び手抄きシートの白色度を測定した。得られた結果を表7及び表8に示した。

【0051】〔実験例37〕前処理剤の使用量を変化させた他は実験例1と同様にして、過酸化水素消費率及び手抄きシートの白色度を測定した。得られた結果を表8に示した。

【0052】〔実験例38〕前処理剤として水溶性重合体1を0.03部(対パルプ0.1%)及び水溶性重合体15を0.03部(対パルプ0.1%)を用いた他は実験例1と同様にして過酸化水素消費率及び手抄きシートの白色度を測定した。得られた結果を表8に示した。

【0053】

【表7】

実験例	漂白前処理剤	前処理剤 使用量 (%対原力)	(注1) 過酸化水素 消費率(%)	ハンター白色度 (%)
1	水溶性重合体 1	0.2	71.6	79.8
2	水溶性重合体 2	0.2	73.1	78.8
3	水溶性重合体 3	0.2	71.9	79.7
4	水溶性重合体 4	0.2	73.3	78.9
5	水溶性重合体 5	0.2	71.4	79.6
6	水溶性重合体 6	0.2	73.3	78.7
7	水溶性重合体 7	0.2	71.5	79.8
8	水溶性重合体 8	0.2	71.4	79.6
9	水溶性重合体 9	0.2	71.2	79.9
10	水溶性重合体 10	0.2	71.3	79.6
11	水溶性重合体 11	0.2	73.6	78.6
12	水溶性重合体 12	0.2	73.5	78.6
13	水溶性重合体 13	0.2	73.8	78.9
14	水溶性重合体 14	0.2	73.3	78.7
15	水溶性重合体 15	0.2	72.2	79.3
16	水溶性重合体 16	0.2	72.4	79.3
17	水溶性重合体 17	0.2	72.5	79.4
18	水溶性重合体 18	0.2	72.5	79.2
19	水溶性重合体 19	0.2	72.3	79.3

(注1)

$$\text{過酸化水素消費率 (\%)} = \frac{B - C}{B} \times 100$$

B : 漂白前の液中の過酸化水素濃度 (%)

C : 65℃で5時間熱処理漂白後の液中の過酸化水素濃度 (%)

27

28

実験例	漂白前処理剤	前処理剤 使用量 (%対加力)	(注2) 過酸化水素 消費率(%)	ハンター白色度 (%)
20	水溶性重合体20	0.2	74.3	78.3
21	水溶性重合体21	0.2	74.6	78.3
22	水溶性重合体22	0.2	74.8	78.4
23	水溶性重合体23	0.2	74.3	78.2
24	水溶性重合体24	0.2	71.6	79.8
25	水溶性重合体25	0.2	72.7	79.4
26	水溶性重合体26	0.2	74.4	78.4
27	水溶性重合体27	0.2	74.5	78.3
28	水溶性重合体28	0.2	75.1	77.5
29	水溶性重合体29	0.2	75.0	77.6
30	水溶性重合体30	0.2	75.2	77.7
31	水溶性重合体31	0.2	74.6	78.3
32	水溶性重合体32	0.2	74.1	78.4
33	水溶性重合体33	0.2	74.4	78.2
34	水溶性重合体34	0.2	75.2	77.6
35	水溶性重合体35	0.2	75.3	77.5
36	水溶性重合体36	0.2	74.5	78.5
37	水溶性重合体1	0.05	75.9	77.5
38	水溶性重合体1 水溶性重合体15	0.1 0.1	71.3	79.8

(注2) 過酸化水素消費率：表7(注1)に同じ

【0055】〔比較例1～6〕表9に示した漂白前処理剤を用いた他は実験例1と同様にして、過酸化水素消費率及び手抄きシートの白色度を測定した。得られた結果\*

\*を表9に併せて示した。

【0056】

【表9】

比較例	漂白前処理剤	前処理剤 使用量 (%対材力)	(注3) 過酸化水素 消費率(%)	ハンテ-白色度 (%)
1	ジエチレントリアミン5酢酸 ナトリウム (DTPA)	0.2	78.2	74.6
2	エチレンジアミン4酢酸 ナトリウム (EDTA)	0.2	80.0	74.1
3	ジエチレントリアミンペンタ酢酸ナトリウム (DTPMPA)	0.2	79.1	74.8
4	トリポリリン酸ナトリウム	0.2	82.2	73.9
5	ポリ $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸ナトリウム (重量平均分子量 125000)	0.2	82.9	74.4
6	ポリアクリル酸ナトリウム (重量平均分子量 78000)	0.2	77.3	75.9

(注3) 過酸化水素消費率：表7 (注1)に同じ

【0057】

【発明の効果】以上のように、本発明に係る木材パルプの漂白前処理方法によれば、比較的低添加量でも、次の\*

20\* 漂白工程において木材パルプが高度に漂白される。また、安価で毒性の少ない前処理剤により木材パルプの高度な漂白前処理が行なえるという効果を奏する。



<sup>19</sup> THE PATENT OFFICE OF JAPAN (JP)<sup>12</sup> OFFICIAL GAZETTE FOR UNEXAMINED PATENTS (A)<sup>11</sup> Disclosure Number

5-302288

H05-302288

<sup>43</sup> Date of Disclosure

November 16, 1993

<sup>51</sup> Int. Cl<sup>5</sup>Identification  
SymbolsIntra-Agency File FI  
Nos.Technical  
Designation  
HereD 21 C 9/16  
C 08 F 220/06  
D 21 C 9/10  
9/153  
//C 08 F 16/28MLQ  
Z  
MKZ7199-3B  
7242-4J  
7199-3B  
7199-3B  
6904-4JRequest for Examination Not requested Number of Claims 8  
(total 16 pages)<sup>21</sup> Application Number

4-114853

<sup>22</sup> Filing Date

May 7, 1992

<sup>31</sup> Number assigned to priority application

4-39805

<sup>32</sup> Date of filing of priority application

February 26, 1992

<sup>33</sup> Country in which priority application was filed

Japan (JP)

<sup>71</sup> Applicant000004628  
Nihon Shokubai K.K.  
4 chome 1-1 Kouraibashi Chuo-ku Himeji-shi Osaka-shi Osaka-fu<sup>72</sup> InventorsNaotake SHIOJI  
992-1 Kyohama Aza Nishioki Tsunaboshi-ku Himeji-shi Hyogo-ken  
Nihon Shokubai K.K., Himeji Research Lab.<sup>74</sup> Agent

Attorney K. Hara

<sup>54</sup> Title of Invention

Method of pretreatment of wood pulp before bleaching

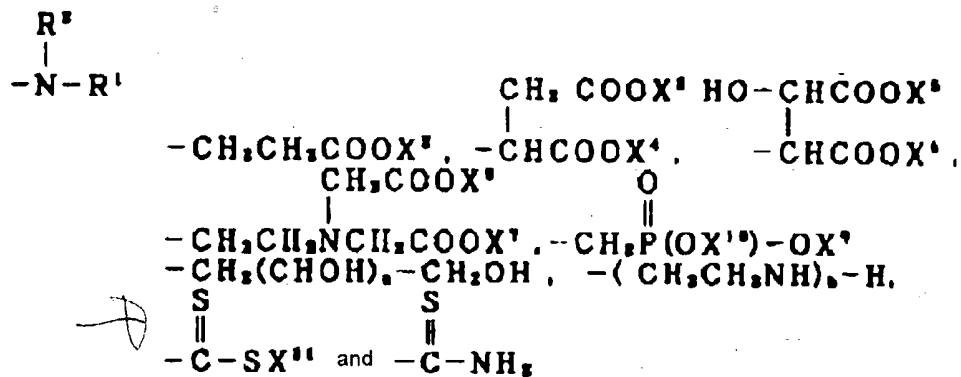
<sup>57</sup> [Summary]

[Structure]

A method of pretreatment of wood pulp before bleaching which uses water-soluble polymer having a structure represented by the following expression

[Fourth chemical formula]

(In the expression, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> represent a substituent containing hydrogen or carbon, at least one of R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup>

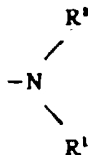


X' to X<sup>11</sup> represent hydrogen, monovalent metal, bivalent metal, inorganic or organic ammonium groups independently or together, and a as well as b represent an integer of 1 to 7.)  
in the side chain for bleaching with peroxide bleach.

[Effect]

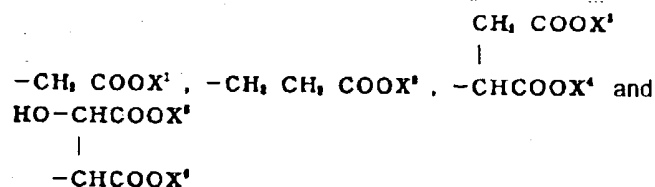
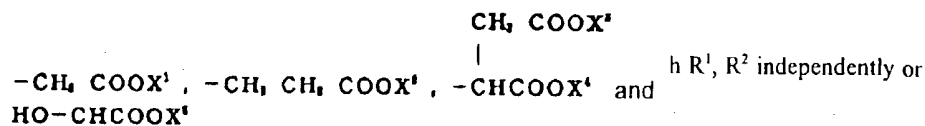
Wood pulp is subjected to bleaching pretreatment through inexpensive pretreatment having little toxicity, thereby permitting a high degree of bleaching of wood pulp in the subsequent bleaching step.

[Claim 1] A method of pretreatment of wood pulp before bleaching which uses water-soluble polymer having a structure represented by the following expression :


$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_2 \text{ COOX}^{\text{a}} \quad \text{HO}-\text{CHCOOX}^{\text{a}} \\
 | \qquad \qquad | \\
 -\text{CHCOOX}^{\text{a}} \quad , \quad -\text{CHCOOX}^{\text{a}} \quad , \\
 \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{O} \\
 \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad || \\
 \qquad \qquad \text{CH}_2 \text{ COOX}^{\text{a}} \quad -\text{CH}_2 \text{ P}-\text{OX}^{\text{a}} \\
 | \qquad \qquad \qquad | \\
 \text{CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ NCH}_2 \text{ COOX}^{\text{a}} \quad , \quad \text{OX}^{\text{a}} \quad , \\
 \text{CH}_2 (\text{CHOH}) \text{ } -\text{CH}_2 \text{ OH} \quad , \quad -(\text{CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ NH}) \text{ } -\text{H} \text{ } . \\
 \text{S} \qquad \qquad \qquad \text{S} \\
 | \qquad \qquad \qquad | \\
 -\text{C-SX}^{\text{a}} \text{ and } -\text{C-NH}_2
 \end{array}$$
$$\begin{array}{c}
 \text{--- CH}_2\text{CZ}^1 \text{---} \\
 | \\
 \text{Z}^2 \\
 | \\
 \text{O} \\
 | \\
 \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{CHOH} \\
 | \\
 \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{N} \\
 / \quad \backslash \\
 \text{R}^1 \quad \text{R}^2
 \end{array}$$

[Claim 3] The method of pretreatment of wood pulp before bleaching of Claims 1 and 2 in which at least one of  $R^1$ ,  $R^2$  in aforementioned water-soluble polymer is selected from the group comprising

(X<sup>1</sup> to X<sup>6</sup> have the s  
[Claim 4] The meth  
together in aforeme:



(X<sup>1</sup> to X<sup>6</sup> have the same significance as above).

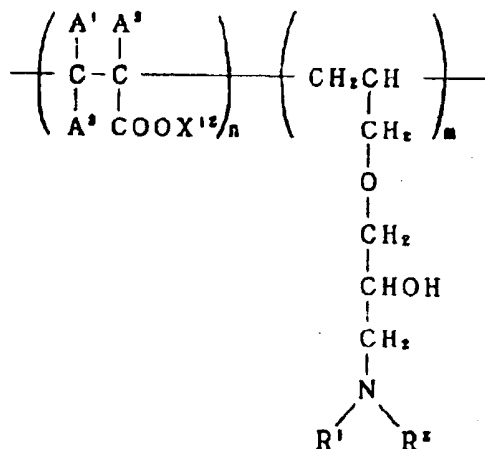
[Claim 5] The method of pretreatment of wood pulp before bleaching of Claim 4 in which Z<sup>1</sup> in aforementioned water-soluble polymer is hydrogen and Z<sup>2</sup> is -CH<sub>2</sub>-.

[Claim 6] The method of pretreatment of wood pulp before bleaching of Claim 4 in which Z<sup>1</sup> in aforementioned water-soluble polymer is CH<sub>3</sub> and Z<sup>2</sup> is



[Claim 7] The method of pretreatment of wood pulp before bleaching of Claim 5 in which aforementioned water-soluble polymer is a copolymer represented by the following expression

[Second chemical formula]



(In the expression, A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> independently represent hydrogen, methyl groups or -COOX<sup>13</sup>, but A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> concurrently do not represent -COOX<sup>13</sup>, A<sup>3</sup> represents hydrogen, methyl group or -CH<sub>2</sub>COOX<sup>14</sup> but A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> independently represent hydrogen or methyl group when A<sup>3</sup> represents -CH<sub>2</sub>COOX<sup>14</sup>, X<sup>12</sup>, X<sup>13</sup> and X<sup>14</sup> independently or together represent hydrogen, monovalent metal, bivalent metal, inorganic or organic ammonium groups, R<sup>1</sup> R<sup>2</sup> have the significance as stated in Claim 5, n/m ranges from 20/80 to 98/2).

[Claim 8] The method of pretreatment of wood pulp before bleaching of Claims 1 to 7 in which aforementioned wood pulp is high-yield pulp.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Utilization] The present invention concerns a method of pretreatment of wood pulp that is carried

out before bleaching.

[0002]

[Prior Art] Wood pulp, for example, high-yield pulps including mechanical pulp (MP), groundwood pulp (GP), refining ground pulp (RGP), thermomechanical pulp (TMP), and chemomechanical pulp (CGP) are generally bleached with a peroxide-based bleaching agent such as hydrogen peroxide, sodium peroxide, peracetic acid or sodium percarbonate.

[0003] However, these peroxide-based bleaching agents are eluted by wood pulp during bleaching or they are decomposed by the catalytic action of polyvalent metals such as Mn, Cu, Fe, Ni, Co present in tap water and are uselessly consumed. Consequently, wood pulp is pretreated before bleaching to eliminate the adverse effects of these polyvalent metals.

[0004] This pretreatment commonly involves soaking wood pulp in a pretreatment bath comprising water or a pretreatment agent at a temperature range of room temperature to 70°C, followed by dehydration.

[0005] Pretreatment agents commonly used include aminocarboxylates such as ethylenediaminetetraacetate (EDTA), diethylenetriaminopentaacetic acid (DTPA), nitrilotriacetic acid (NTA), diethylenetriamine penta(methylenephosphonic acid (DTPMPA) and condensed phosphates such as tripolyphosphates.

[0006]

[Problems Solved by the Invention] However, the use of aminocarboxylic-acid-based bleach pretreatment agents is restricted because they have little effect, are expensive and have comparatively strong toxicity. Furthermore, condensed phosphate-based bleach pretreatment agents cause red tide when they flow into the ocean through rivers as effluent.

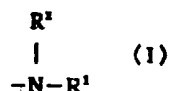
[0007] Consequently, polycarboxylic acid-based bleach pretreatment agents have been proposed, as set forth in Japanese Kokai Publication Hei-1-266293, Japanese Kokai Publication Hei-1-266294 and Japanese Kokai Publication Hei-1-266295, to eliminate the problems associated with these aminocarboxylates and condensed phosphates.

[0008] However, these polycarboxylic acid-based bleach pretreatment agents have a comparatively good evaluation, but problems persist when obtaining vigorously bleached pulp.

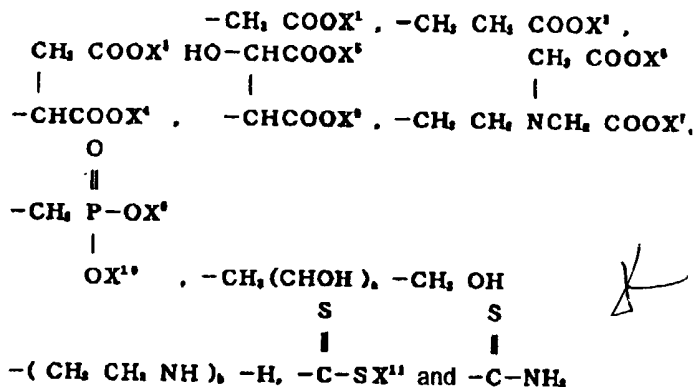
[0009] The purpose of the present invention is to provide a method of bleach pretreatment of wood pulp before bleaching using bleaching agents such as hydrogen peroxide, sodium peroxide, percarbonate, perborate, peracetate, ozone and the like in which a pronounced pretreatment effect is attained inexpensively and with little toxicity even with comparatively low amounts of bleaching agent added.

[0010]

[Means of Solving the Problems] The method of bleach pretreatment of wood pulp in the present invention is one which uses water-soluble polymer having structural units (I) represented by the following expression



(In the expression, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> represent a substituent containing hydrogen or carbon, at least one of R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are selected from the group comprising



*sulfides*

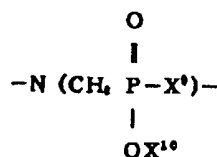
(A),  $X^I$  to  $X^{II}$  represent hydrogen, monovalent metal, bivalent metal, inorganic or organic ammonium groups independently or together, and a as well as b represent an integer of 1 to 7.)

[0011] A broad range of methods can be used without limitation to obtain aforementioned water-soluble polymer having structural unit (I) in the side chain.

[0012] For example, the structural unit can be obtained by ring-opening addition of polymers containing epoxy groups such as poly (meth) acrylglycidyl ether and polyglycidyl (meth) acrylate and acid anhydride-based polymers such as polymaleic anhydride using primary or secondary amines such as iminodiacetic acid (salt), iminodipropionic acid (salt), iminodisuccinate acid (salt), carboxymethyliminodiacetic acid (salt), hydroxyiminodiacetic acid (salt), N-methyl glycine (salt), dithiocarbamic acid (salt), thiourea and the like as raw materials.

[0013] In addition, it can, of course, be obtained by (co) polymerizing monomers obtained through ring-opening addition of monomers containing epoxy groups such as (meth) acrylglycidyl ether, glycidyl (meth) acrylate, etc., and acid anhydride-based monomers such as maleic anhydride using aforementioned primary or secondary amines.

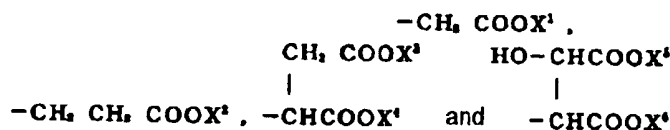
[0014] It can be derived using a water-soluble polymer having



in the side chain, for example, polymers having -NH- in the side chain along with formalin as well as phosphorus acid as the raw materials. In addition, it can be derived from monomers obtained using monomers having -NH- in the side chain and aforementioned raw materials.

[0015] Water-soluble polymers having structural unit (I) comprising polymers and monomers in the side chain can be produced through dehydrochlorination reactions, esterification reaction and the like.

[0016] At least one of  $R^1$  and  $R^2$  in structural unit (I) must be selected from among aforementioned substituent group (A), but the selection of any of the following from among (substituent group (B))



is desirable to enhance the chelating capability of the resulting water-soluble polymers to various types of polyvalent metal ions.

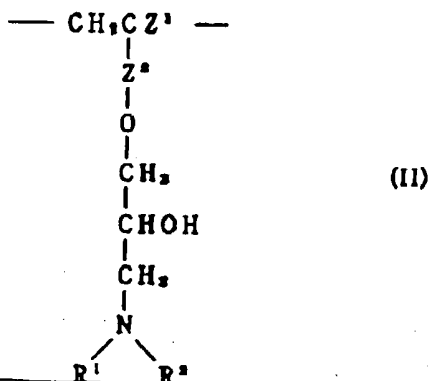
[0017] Furthermore, substituent group (B) can easily be inducted into water-soluble polymers, and that is desirable for obtaining inexpensive water-soluble polymers.

[0018] The selection of both  $R^1$  and  $R^2$  from among substituent group (B) is even more desirable for further enhancing the chelating capability of the resulting water-soluble polymers.

[0019] As mentioned above, there are various aforementioned water-soluble polymers having structural unit (I) in the side chain, and the inclusion of structural unit (II) represented by

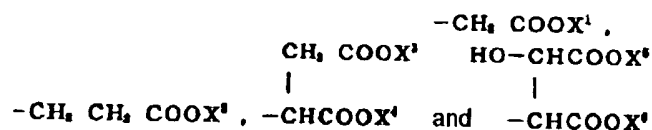
[0020]

[Third chemical formula]



[0021]

(In the expression, Z<sup>1</sup> represents hydrogen or CH<sub>3</sub>, C<sup>2</sup> represents  $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ -\text{C}- \end{array}$  and R<sup>1</sup> as well as R<sup>2</sup> represent a substituent independently or together selected from the group comprising



X<sup>1</sup> to X<sup>6</sup> have the same significance as above) is preferable.

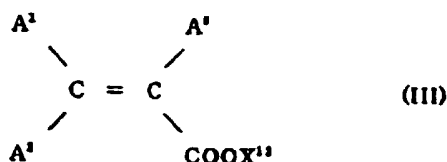
[0022] Water-soluble polymers in which Z<sup>1</sup> is hydrogen and Z<sup>2</sup> is -CH<sub>2</sub>- are especially desirable since they are inexpensive and can be used even under severe (high-temperature) conditions.

[0023] There is no specific limitation to the proportion of structural unit (II) in water-soluble polymers, but a range of 2 to 80 mol% is preferable if Z<sup>2</sup> is -CH<sub>2</sub>-. Furthermore, a range of 4 to 100 mol% is preferable

Water-soluble polymers that deviate from this range of proportions tend to have lower bleaching properties.

[0024] There is no specific limitation on the comonomer constituent if water-soluble polymers containing structural unit (II) serve as copolymers, and a broad range of monomers can be used.

For example, unsaturated carboxylic-acid monomers (III) represented by expression



(In the expression  $A^1$  and  $A^2$  independently represent hydrogen, methyl groups or  $-COOX^{13}$ , but  $A^1$  and  $A^2$  concurrently do not represent  $-COOX^{13}$ ,  $A^3$  represents hydrogen, methyl group or  $-CH_2COOX^{14}$  but  $A^1$  and  $A^2$  independently represent hydrogen or methyl group when  $A^3$  represents  $-CH_2COOX^{14}$ ,  $X^{12}$ ,  $X^{13}$  and  $X^{14}$  independently or together represent hydrogen, monovalent metal, bivalent metal, ammonium groups or organic amine groups). can be used. [Examples of such unsaturated carboxylic-acid monomers (III) include acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, or these acids that have been partially or completely neutralized by monovalent metal, bivalent metal, ammonia, organic amine, (anhydrous) maleic acid, itaconic acid, fumaric acid, citraconic acid, or these acids that have been partially or completely neutralized by monovalent metal, bivalent metal, ammonia, organic amine. Monovalent metals include sodium and potassium. Bivalent metals include calcium and magnesium. Organic amines include alkyl amines such as monomethyl amine dimethyl amine, trimethyl amine, monoethyl amine, diethyl amine, and triethyl amine; alkanol amines such as monoethanol amine, diethanol amine, triethanol amine, monoisopropanol amine, dimethyl and ethanol amine; and pyridine. Among these, sodium is most desirable in that it is inexpensive and readily available on an industrial scale]; Also included are amide-based monomers such as (meth) acrylamide and t-butyl (meth) acrylamide; hydrophobic monomers such as (meth) acrylic acid esters, styrene, 2-methyl styrene, vinyl acetate; unsaturated sulfonic-acid-based monomers such as vinyl sulfonic acid, allyl sulfonic acid, methallyl sulfonic acid, styrene sulfonic acid, 2-acrylamide-2-methyl propane sulfonic acid, 3-allyloxy-2-hydroxypropane sulfonic acid, sulfoethyl (meth) acrylate, sulfopropyl (meth) acrylate, 2-hydroxysulfopropyl (meth) acrylate, sulfoethyl maleimide or these acids that have been partially or completely neutralized by monovalent metal, bivalent metal, ammonia, organic amine; unsaturated monomers containing hydroxyl groups such as 3-methyl-3-butene-1-ol (isoprenol), 3-methyl-2-butene-1-ol (prenol), 2-methyl-3-butene-2-ol (isoprenalcohol), 2-hydroxyethyl (meth) acrylate, polyethyleneglycol mono (meth) acrylate, polypropyleneglycol mono (meth) acrylate, polyethyleneglycol monoisoprenol ether, polypropylene glycol monoisoprenol ether, polyethyleneglycol monoallyl ether, polypropylene glycol monoallyl ether, glycerol monoallyl ether, hydroxyacrylic acid, N-methylol (meth) acrylamide, glycerol mono (meth) acrylate, and vinyl alcohol; cationic monomers such as dimethylaminoethyl (meth) acrylate and dimethyl aminopropyl (meth) acrylamide; nitrile-based monomers such as (meth) acrylonitrile; -olefin-based monomers such as ethylene, propylene, 1-butene, isobutylene - amylene, 2-methyl-1-butene, 3-methyl-1-butene ( -isoamylene), 1-hexene, and 1-heptene. Among these, the use of unsaturated carboxylic-acid monomers (III) would be preferred.

[0025] There is no specific limitation on the molecular weight of water-soluble polymers, but a weight average molecular weight of 500 to 1,000,000 would be especially desirable. The bleaching properties in the bleaching step following pretreatment tend to fall since the chelating capability falls if the weight average molecular weight is below 500. Conversely, the bleaching properties tend to fall because water-soluble polymers readily undergo gelation due to polyvalent metal ions if the weight average molecular weight exceeds 1,000,000.

[0026] The water-soluble polymers in the present invention are polymers whose solubility in water is 1% or more. Both acidic and basic types may be used. Basic types include monovalent metal, bivalent metal, inorganic or organic ammonium salts.

[0027] Examples of monovalent metal salts include sodium salts, potassium salts, and lithium salts. Examples of bivalent metal include calcium salts and magnesium salts. Examples of inorganic or organic ammonium salts include alkylamine salts such as ammonium salts, monomethylamine salts, dimethylamine salts, trimethylamine salts, monoethylamine salts, diethylamine salts, and triethylamine salts; alkanolamine salts such as monoethanolamine salts, diethanol amine salts, triethanol amine salts, monoisopropanol amine salts, and dimethylethanol amine salts; pyridine salts, etc. Among these, sodium is most desirable in that it is inexpensive and readily available on an industrial scale.

[0028] Furthermore, bivalent metal salts should total no more than 10 mol% of all carboxylic-acid groups to make the polymer water soluble.

[0029] Incidentally, the reason that an outstanding pretreatment effect is demonstrated when using the water-soluble polymers pursuant to the present invention as the bleach pretreatment agent is unclear, but the following is surmised. Specifically, the result of being able to remove polyvalent metals such as Mn, Cu, Fe, Ni, Co, etc., by dissolution suspension in pretreatment bath followed by dehydration when water-soluble polymers are used as bleach pretreatment agents is that the adverse effects of polyvalent metals is reduced in the bleaching step following pretreatment.

[0030] There is no specific limitation on the amount of water-soluble polymers used, but a range of 0.04 to 0.8 wt% per exsiccated pulp is common. The bleaching properties tend to decline if less than 0.04 wt% is used. No additional effect



Chaitin

[0032] Furthermore, the method of bleach pretreatment pursuant to the present invention is not only effective on high-yield pulp, but it is also effective as a method of bleach pretreatment of various types of wood pulp including deinked pulp (DIP), kraft pulp (KP), and soda pulp (AP).

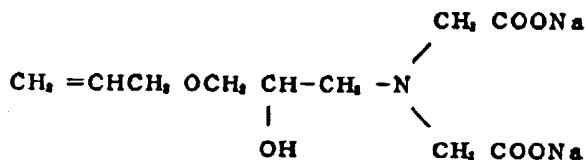
[0033] In addition, chlorine-based bleaching agent used as the bleaching agent in the bleaching step following pretreatment would be effective using the bleach pretreatment method pursuant to the present invention.

[0034]

**[0035] Production method of water-soluble polymer 1**

A total of 433.8 parts of ion-exchange water, 429.6 parts of 48% sodium hydroxide and 342.9 g of iminodiacetic acid were fed into a two-liter glass reactor fitted with a stirrer and condenser. After holding at a temperature of 65°C while stirred, 293.7 parts of allylglycidyl ether were added slowly over the course of 60 minutes using an instillation nozzle. After addition was completed, this was held for 30 minutes at the same temperature to complete the reaction.

[0036] This produced monomer (a) with an imino-di-structure represented by chemical formula



[0037] Both 573 parts of a 50% aqueous solution of aforementioned monomer (a) and 449.5 parts of ion exchange water were fed into a two-liter glass reactor fitted with a stirrer and condenser and heated to 95°C. Next, 354.4 parts of 80% acrylic acid aqueous solution and 123.1 parts of 20% sodium persulfate aqueous solution were individually added slowly over the course of 60 minutes using separate instillation nozzles. This was then held for 10 minutes at the same temperature to complete polymerization.

[0038] Water-soluble polymer 1 comprising a monomer (a)/acrylic acid = 2/8 (molar ratio) copolymer was obtained. The total polymerization rate of water-soluble polymer 1 was 99 mol%. In addition, the weight average molecular weight was measured by water-based GPC and the results are presented in Table 1.

[0039] Water-soluble polymers 2 to 25 were obtained by the same method as that used for water-soluble polymer 1.

[0040]

[Table 1]

① 水溶性 重合体 番号	② 構造単位 (I) を側鎖に含有する水溶性重合体			③	④	⑤	⑥
	構造式 ⑦	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	モノ 成分	比率 (%)	塩の 種類	重量平均 分子量
1	$\begin{array}{c} \text{--- CH}_2\text{CH ---} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{N} \\   \quad   \\ \text{CH}_2\text{COONa} \quad \text{CH}_2\text{COONa} \end{array}$	-CH <sub>2</sub> COONa	-CH <sub>2</sub> COONa	⑧ アクリ酸	20	Sodium ナトリウム	98000
2	$\begin{array}{c} \text{--- CH}_2\text{CH ---} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{N} \\   \quad   \\ \text{CH}_2\text{COONa} \quad \text{CH}_2\text{COONa} \end{array}$	-CH <sub>2</sub> COONa	-CH <sub>2</sub> COONa	⑧ アクリ酸	3	Sodium ナトリウム	930000
3	$\begin{array}{c} \text{--- CH}_2\text{CH ---} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{N} \\   \quad   \\ \text{CH}_2\text{COONa} \quad \text{CH}_2\text{COONa} \end{array}$	-CH <sub>2</sub> COONa	-CH <sub>2</sub> COONa	⑨ メレン酸	60	Sodium ナトリウム	5600
4	$\begin{array}{c} \text{--- CH}_2\text{CH ---} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{N} \\   \quad   \\ \text{CH}_2\text{COONH}_4 \quad \text{CH}_2\text{COONH}_4 \end{array}$	-CH <sub>2</sub> COONH <sub>4</sub>	-CH <sub>2</sub> COONH <sub>4</sub>	⑩ アクリ酸 アミン	10	Ammonium アンモニウム	800
5	$\begin{array}{c} \text{--- CH}_2\text{CH ---} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{N} \\   \quad   \\ \text{CH}_2\text{COOK} \quad \text{CH}_2\text{COOK} \end{array}$	-CH <sub>2</sub> COOK	-CH <sub>2</sub> COOK	⑪ アクリ酸 カリウム	30	Potassium カリウム	22000
6	$\begin{array}{c} \text{--- CH}_2\text{CH ---} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{N} \\   \quad   \\ \text{CH}_2\text{COONa} \quad \text{CH}_2\text{COONa} \end{array}$	-CH <sub>2</sub> COONa	-CH <sub>2</sub> COONa	—	100	Sodium ナトリウム	1600
7	$\begin{array}{c} \text{--- CH}_2\text{CH ---} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{N} \\   \quad   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa} \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa} \end{array}$	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COONa	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COONa	⑫ 7-ヒドロキシ オクタノ酸	20	Sodium ナトリウム	86000

• 構造単位 (I) を側鎖に含有する単位の比率 ⑫

[00411]

[Table 2]

① 水溶性 重合体 番号	② 構造単位 (1) を側鎖に含有する水溶性重合体			③	④	⑤	⑥
	⑦ 構造式	R'	R''	元々 成分	比率 (%)	塩の 種類	重量平均 分子量
8	$  \begin{array}{c}  \text{--- CH}_2\text{CH ---} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COONa} \\ \text{CH}_2\text{COONa} \end{array}  \end{array}  $	-CH <sub>2</sub> COONa	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{COONa} \\    \\  \text{---CHCOONa}  \end{array}  $	⑧ 79% 炭酸	20	Sodium 1:1.99A	123000
9	$  \begin{array}{c}  \text{--- CH}_2\text{CH ---} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COONa} \\ \text{CH}_2\text{COONa} \end{array}  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{COONa} \\    \\  \text{---CHCOONa}  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{COONa} \\    \\  \text{---CHCOONa}  \end{array}  $	⑧ 79% 炭酸	20	Sodium 1:1.99A	94000
10	$  \begin{array}{c}  \text{--- CH}_2\text{CH ---} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COONa} \\ \text{CH}_2\text{COONa} \end{array}  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \text{OH} \\    \\  \text{---CHCOONa}  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{COONa} \\    \\  \text{---CHCOONa}  \end{array}  $	⑧ 79% 炭酸	20	Sodium 1:1.99A	74000
11	$  \begin{array}{c}  \text{--- CH}_2\text{CH ---} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COONa} \\ \text{CH}_2\text{COONa} \end{array}  \end{array}  $	-CH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> COONa	⑧ 79% 炭酸	20	Sodium 1:1.99A	27000
12	$  \begin{array}{c}  \text{--- CH}_2\text{CH ---} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COONa} \\ \text{CH}_2\text{COONa} \end{array}  \end{array}  $	-CH <sub>2</sub>	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\    \\  \text{---CH}_2\text{P---ONa} \\    \\  \text{ONa}  \end{array}  $	⑧ 79% 炭酸	20	Sodium 1:1.99A	18000
13	$  \begin{array}{c}  \text{--- CH}_2\text{CH ---} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHOH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COONa} \\ \text{CH}_2\text{COONa} \end{array}  \end{array}  $	H	$  \begin{array}{c}  \text{---C---SNa} \\    \\  \text{S}  \end{array}  $	⑧ 79% 炭酸	20	Sodium 1:1.99A	34000

・ 構造単位 (1) を側鎖に含有する単量体の比率 ⑨

[0042]

[Table 3]

Key

- 1) Water-soluble polymer number
- 2) Water-soluble polymers containing structural unit (I) in the side chain
- 3) Comonomer constituent
- 4) Proportion\* (mol%)
- 5) Type of salt
- 6) Weight average molecular weight
- 7) Structural formula
- 8) Acrylic acid
- 9) Proportions of monomer containing structural unit (I) in the side chain

①	②	③	④	⑤	⑥		
水溶性 重合体 番号	構造単位 (1) を側鎖に含有する水溶性重合体			元々 成分	比率 * (%)	塩の 種類	重量平均 分子量
	構造式 (7)	R'	R''				
14	$\begin{array}{c} \text{--- CH}_2\text{CH}_2\text{---} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{C-CH}_3 \end{array}$	H	$\begin{array}{c} \text{-C-NH}_2 \\   \\ \text{S} \end{array}$	77%酸 (8)	20	Sodium 77%酸	22000
15	$\begin{array}{c} \text{--- CH}_2\text{CH}_2\text{---} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{N} \\   \quad   \\ \text{CH}_2\text{COONa} \quad \text{CH}_2\text{COONa} \end{array}$	-CH <sub>2</sub> COONa	-CH <sub>2</sub> COONa	77%酸 (8)	20	Sodium 77%酸	47000
16	$\begin{array}{c} \text{--- CH}_2\text{CH}_2\text{---} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{N} \\   \quad   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa} \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa} \end{array}$	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COONa	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COONa	77%酸 (8)	20	Sodium 77%酸	39000
17	$\begin{array}{c} \text{--- CH}_2\text{CH}_2\text{---} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{N} \\   \quad   \\ \text{CH}_2\text{COONa} \quad \text{CH}_2\text{COONa} \end{array}$	CH <sub>2</sub> COONa	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\   \\ \text{-CHCOONa} \end{array}$	77%酸 (8)	20	Sodium 77%酸	41000
18	$\begin{array}{c} \text{--- CH}_2\text{CH}_2\text{---} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{N} \\   \quad   \\ \text{CH}_2\text{COONa} \quad \text{CH}_2\text{COONa} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\   \\ \text{-CHCOONa} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\   \\ \text{-CHCOONa} \end{array}$	77%酸 (8)	20	Sodium 77%酸	5700
19	$\begin{array}{c} \text{--- CH}_2\text{CH}_2\text{---} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{N} \\   \quad   \\ \text{CH}_2\text{COONa} \quad \text{CH}_2\text{COONa} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CHCOONa} \\   \\ \text{-CHCOONa} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\   \\ \text{-CHCOONa} \end{array}$	77%酸 (8)	20	Sodium 77%酸	67000

• 構造単位 (1) を側鎖に含有する単量体の比率 (9)

[0043]

[Table 4]

Key

- 1) Water-soluble polymer number
- 2) Water-soluble polymers containing structural unit (I) in the side chain
- 3) Comonomer constituent
- 4) Proportion\* (mol%)
- 5) Type of salt
- 6) Weight average molecular weight
- 7) Structural formula
- 8) Acrylic acid
- 9) Proportions of monomer containing structural unit (I) in the side chain

① 水溶性 塩合体 番号	② 構造単位 (I) を側鎖に含有する水溶性重合体			③ 元々- 成分	④ 比率 (%)	⑤ 塩の 種類	⑥ 重合体 分子量
	⑦ 構造式	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>				
20	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{--- CH}_2\text{C ---} \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{CH}_2\text{COONa} \end{array}$	-CH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> COONa	⑧ 77%酸	20	Sodium ナトリウム	33000
21	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{--- CH}_2\text{C ---} \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{CH}_2\text{P(ONa)}_2 \end{array}$	-CH <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{--- CH}_2\text{P(ONa)}_2 \\   \\ \text{ONa} \end{array}$	⑧ 77%酸	20	Sodium ナトリウム	42000
22	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{--- CH}_2\text{C ---} \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{C-SNa} \end{array}$	H	$\begin{array}{c} \text{--- C-SNa} \\   \\ \text{S} \end{array}$	⑧ 77%酸	20	Sodium ナトリウム	87000
23	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{--- CH}_2\text{C ---} \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{C-NH}_2 \end{array}$	H	$\begin{array}{c} \text{--- C-NH}_2 \\   \\ \text{S} \end{array}$	⑧ 77%酸	20	Sodium ナトリウム	56000
24	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{--- CH}_2\text{C ---} \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{N} \\   \quad   \\ \text{CH}_2\text{COONa} \quad \text{CH}_2\text{COONa} \end{array}$	-CH <sub>2</sub> COONa	-CH <sub>2</sub> COONa	—	100	Sodium ナトリウム	570000
25	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{--- CH}_2\text{C ---} \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{N} \\   \quad   \\ \text{CH}_2\text{COONa} \quad \text{CH}_2\text{COONa} \end{array}$	-CH <sub>2</sub> COONa	-CH <sub>2</sub> COONa	⑧ 77%酸	20	Sodium ナトリウム	71000

⑨ \* 構造単位 (I) を側鎖に含有する単位の比率 [Table 5]

[0044]

【表 5】

Key

- 1) Water-soluble polymer number
- 2) Water-soluble polymers containing structural unit (I) in the side chain
- 3) Comonomer constituent
- 4) Proportion\* (mol%)
- 5) Type of salt
- 6) Weight average molecular weight
- 7) Structural formula
- 8) Acrylic acid
- 9) Proportions of monomer containing structural unit (I) in the side chain



① 水溶性 重合体 番号	② 構造単位 (1) を側鎖に含有する水溶性重合体			③ モノ 成分	④ 比率 * (%)	⑤ 塩の 種類	⑥ 重量平均 分子量
	⑦ 構造式	R'	R''				
26		-CH <sub>2</sub> COONa	-CH <sub>2</sub> COONa	-	100	Sodium リソザル	39000
27		-CH <sub>2</sub> COONa	CH <sub>2</sub> COONa	-	100	Sodium リソザル	48000
28		H		-	100	Sodium リソザル	220000
29		H		-	100	Sodium リソザル	100000
30		H		-	100	-	74000
31		-CH <sub>2</sub> COONa	-CH <sub>2</sub> COONa	-	100	Sodium リソザル	88000
32		-CH <sub>2</sub> COONa	-CH <sub>2</sub> COONa	-	100	Sodium リソザル	2100
33		-CH <sub>2</sub> COONa	-CH <sub>2</sub> COONa	-	100	Sodium リソザル	3600
34		-CH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> OH) CH <sub>2</sub> OH	-	100	-	6900

\* 構造単位 (1) を側鎖に含有する単量体の比率 ⑧ [Table 6]

[0045]

[表6]

**Key**

- 1) Water-soluble polymer number
- 2) Water-soluble polymers containing structural unit (I) in the side chain
- 3) Comonomer constituent
- 4) Proportion\* (mol%)
- 5) Type of salt
- 6) Weight average molecular weight
- 7) Structural formula
- 8) Proportions of monomer containing structural unit (I) in the side chain

<div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-bottom: 5px;"> <span>①</span> <span>②</span> <span>③</span> <span>④</span> <span>⑤</span> <span>⑥</span> </div>							
水溶性重合体番号	構造単位 (I) を側鎖に含有する水溶性重合体			重合成分	比率* (mol%)	塩の種類	重量平均分子量
	構造式 ⑦	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>				
35	$\begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2\text{---} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2 \end{array}$	H	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2)_n$	-	100	-	11000
36	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{N} \\   \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{COONa} \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \quad \text{CH}_2\text{COONa} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{CH}_2\text{COONa} \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \quad \text{CH}_2\text{COONa} \end{array}$	$-\text{CH}_2\text{COONa}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\   \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \\   \\ \text{CH}_2\text{COONa} \end{array}$	⑧ アクリル酸	20	Sodium アクリル酸	53000

\* 構造単位 (I) を側鎖に含有する単量体の比率 ⑨

Key

- 1) Water-soluble polymer number
- 2) Water-soluble polymers containing structural unit (I) in the side chain
- 3) Comonomer constituent
- 4) Proportion\* (mol%)
- 5) Type of salt
- 6) Weight average molecular weight
- 7) Structural formula
- 8) Acrylic acid
- 9) Proportions of monomer containing structural unit (I) in the side chain

① 実験例	② 漂白前処理剤	③ 前処理剤 使用量 (%対パフ)	④ (注1) 過酸化水素 消費率(%)	⑤ ハンター白色度 (%)
1	水溶性重合体 1	0.2	71.6	79.8
2	水溶性重合体 2	0.2	73.1	78.8
3	水溶性重合体 3	0.2	71.9	79.7
4	水溶性重合体 4	0.2	73.3	78.9
5	水溶性重合体 5	0.2	71.4	79.6
6	水溶性重合体 6	0.2	73.3	78.7
7	水溶性重合体 7	0.2	71.5	79.8
8	水溶性重合体 8	0.2	71.4	79.6
9	水溶性重合体 9	0.2	71.2	79.9
10	水溶性重合体 10	0.2	71.3	79.6
11	水溶性重合体 11	0.2	73.6	78.6
12	水溶性重合体 12	0.2	73.5	78.6
13	水溶性重合体 13	0.2	73.8	78.9
14	水溶性重合体 14	0.2	73.3	78.7
15	水溶性重合体 15	0.2	72.2	79.3
16	水溶性重合体 16	0.2	72.4	79.3
17	水溶性重合体 17	0.2	72.5	79.4
18	水溶性重合体 18	0.2	72.5	79.2
19	水溶性重合体 19	0.2	72.3	79.3

⑥

(Note 1)

$$\text{Hydrogen peroxide consumption rate (\%)} = \frac{B - C}{B} \times 100$$

B : 漂白前の液中の過酸化水素濃度 (%)

C : 65℃で5時間熱処理漂白後の液中の過酸化水素濃度 (%)

[Table 8]

[0054]

40 [表8]

A	B	C	D	E
実験例	漂白前処理剤	前処理剤 使用量 (%対紙力)	(注2) 過酸化水素 消費率(%)	ハンパ-白色度 (%)
20	水溶性重合体20	0.2	74.3	78.3
21	水溶性重合体21	0.2	74.6	78.3
22	水溶性重合体22	0.2	74.8	78.4
23	水溶性重合体23	0.2	74.3	78.2
24	水溶性重合体24	0.2	71.6	79.8
25	水溶性重合体25	0.2	72.7	79.4
26	水溶性重合体26	0.2	74.4	78.4
27	水溶性重合体27	0.2	74.5	78.3
28	水溶性重合体28	0.2	75.1	77.5
29	水溶性重合体29	0.2	75.0	77.6
30	水溶性重合体30	0.2	75.2	77.7
31	水溶性重合体31	0.2	74.6	78.3
32	水溶性重合体32	0.2	74.1	78.4
33	水溶性重合体33	0.2	74.4	78.2
34	水溶性重合体34	0.2	75.2	77.6
35	水溶性重合体35	0.2	75.3	77.5
36	水溶性重合体36	0.2	74.5	78.5
37	水溶性重合体1	0.05	75.9	77.5
38	水溶性重合体1 水溶性重合体15	0.1 0.1	71.3	79.8

(注2) 過酸化水素消費率：表7 (注1)に同じ

Key

- A) Working Example
- B) Bleach pretreatment agent
- C) Amount of pretreatment agents used (% to pulp)
- D) (Note 1) Hydrogen peroxide consumption rate (%)
- E) Hunter brightness (%)
- F) Water-soluble polymer ...
- G) (Note 2) Hydrogen peroxide consumption rate: Identical with that in Table 7 (Note 1)

[0055] [Comparative Examples 1 to 6] The hydrogen peroxide consumption rate and brightness of handsheets were measured just like in Working Example 1 except for the use of the bleach pretreatment agents shown in Table 9. The results are also shown in Table 9.

[0056]

[Table 9]

A B C D E				
比較例	漂白前処理剤	前処理剤 使用量 (%対パルプ)	(注3) 過酸化水素 消費率(%)	ハンナ-白色度 (%)
1	F ジエチレントリアミン5酢酸 ナトリウム (DTPA)	0.2	78.2	74.6
2	G エチレンジアミン4酢酸 ナトリウム (EDTA)	0.2	80.0	74.1
3	H ジエチレントリアミンペンタメチレンリン酸ナトリウム (DTPMPA)	0.2	79.1	74.8
4	I トリポリリン酸ナトリウム	0.2	82.2	73.9
5	J ポリ-α-ヒドロキシアクリル酸ナトリウム (重量平均分子量 125000)	0.2	82.9	74.4
6	K ポリアクリル酸ナトリウム (重量平均分子量 78000)	0.2	77.3	75.9

L (注3) 過酸化水素消費率：表7 (注1)と同じ

Key

- A) Comparative Example
- B) Bleach pretreatment agent
- C) Amount of pretreatment agent used (% to pulp)
- D) (Note 3) Hydrogen peroxide consumption rate (%)
- E) Hunter brightness (%)
- F) Diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA)
- G) Ethylenediaminetetraacetate (EDTA)
- H) Diethylenetriamine penta(methylenephosphonic acid (DTPMPA)
- I) Sodium tripolyphosphoric acid
- J) Poly-α-sodium hydroxyacrylate (Weight average molecular weight 125,000)
- K) Sodium polyacrylate (Weight average molecular weight 78,000)
- L) (Note 3) Hydrogen peroxide consumption rate: Identical with that in Table 7 (Note 1)

[0057]

[Effects of Invention] As mentioned above, wood pulp can be bleached at a high degree in the subsequent bleaching step by the bleach pretreatment method of wood pulp pursuant to the present invention using a comparatively low amount. Furthermore, a high degree of bleach pretreatment of wood pulp can be attained using a pretreatment agent which is inexpensive and which has low toxicity.